УДК 621.182:549.01.08

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЫ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЖИГАНИЯ БУРОГО УГЛЯ

К.В. Буваков, А.С. Заворин, В.Е. Гладков*

Томский политехнический университет
E-mail: kvb@tpu.ru
*Уральский теплотехнический НИИ, г. Челябинск
E-mail: ural-vti@chel.surnet.ru

Приведены результаты изучения структуры и состава поверхности частиц золы, уловленной в электрофильтре котельной установки с котлом БКЗ-420-140 Ф при сжигании ирша-бородинского угля, полученные с использованием рентгеновского микроанализатора. По морфологическим признакам выделены типы частиц с различным строением поверхности и объема, что предопределяет широкий диапазон потенциальной склонности к взаимодействиям, в том числе с газообразными компонентами продуктов сгорания, включая взаимодействия сорбционного характера.

Введение

Строение частиц золы, образующихся при сжигании в энергетических установках, а также состояние их поверхности влияют на характер взаимодействий золы с тепловоспринимающими конструкциями в газовом тракте котлов (образование отложений, абразивный износ и др.) [1] и тем самым – на эксплуатационную надежность энергетических установок. Наряду с этим морфология частиц определяет и возможности расширения использования золы как весьма ценного техногенного сырья. Последнее тоже чрезвычайно актуально, поскольку в отечественной практике уровень использования золошлаковых отходов все еще недостаточен количественно: перерабатывается примерно 7 % от объема производимых золошлаковых материалов [2]. В качественном отношении состояние использования золошлаковых отходов также не развивается нужными темпами: они утилизируются главным образом в простейших технологиях (отсыпка оснований дорог, дамб, добавка в бетоны и т.п.), где потенциальные возможности этого сырья реализуются лишь частично [2].

С учетом изложенного классификационные исследования зольного уноса тепловых электростанций с позиции морфологии частиц, выполняемые применительно к различным условиям сжигания, имеют многоплановое значение.

Методы исследования

Исследования проведены на пробах золового уноса из котла БКЗ-420-140 Ф при сжигании бурого ирша-бородинского угля с зольностью и влажностью соответственно A^r=6...12 %, W^r=26...33 % в режиме твердого шлакоудаления. Выбор котельной установки определялся потребностью получить материал для исследований в условиях пылеугольного факельного сжигания с максимальной долей выноса золы из топки и при сухом золоулавливании. Отбор проб проведен из IV поля электрофильтра типа УГ в соответствии с требованиями к соблюдению представительности. Для выявления морфологических типов золовых частиц в уносе использована растровая электронная микроскопия (РЭМ-200). С целью облегчения дифференциации отдельных групп частиц применено фракционирование по размеру (на рассевочной машине со стандартными ситами для ситового анализа) и по магнитной восприимчивости. Структура и состав поверхности, особенности строения частиц каждой группы изучались по аншлифам на рентгеновском микроанализаторе *Comebax-mikro* французского производства, оснащенном приставкой для получения сканирующих электронных микрофотографий. Для получения аншлифа зола смешивалась с эпоксидной смолой ЭДП-2 в соотношении 1:2, этой массой заполнялось стальное кольцо диаметром 25 мм и высотой 7 мм. После отвердевания в течение суток при 30 °С проводилось непосредственное изготовление аншлифа в соответствии с требованиями метода к исследуемому материалу [3] по этапам: шлифование, доводочная полировка, промывка спиртом, вакуумная сушка, нанесение углеродной пленки термическим распылением в вакуумной камере.

Морфологические типы

Примеры экспозиции при электронной микроскопии золы представлены вариантами микрофотографий на рис. 1. Частицы в составе золы неоднородны как по форме, так и по состоянию поверхности, причем эта неоднородность сохраняется в различных группах размерных фракций. Тем не менее, всю совокупность частиц можно разделить на следующие типы:

- сфероиды различного диаметра, образовавшиеся в результате затвердевания расплавленных частиц, взвешенных в потоке дымовых газов (фиксируются несколько типов в зависимости от состава);
- непроплавленные и частично оплавленные.

Плавление неорганической массы угольных частиц влияет на агрегатирование золы: отмечаются сфероиды, поверхность которых покрыта закрепившимися в расплаве более мелкими частицами, а также сфероиды, сцепленные между собой за счет контакта расплавленных поверхностей.

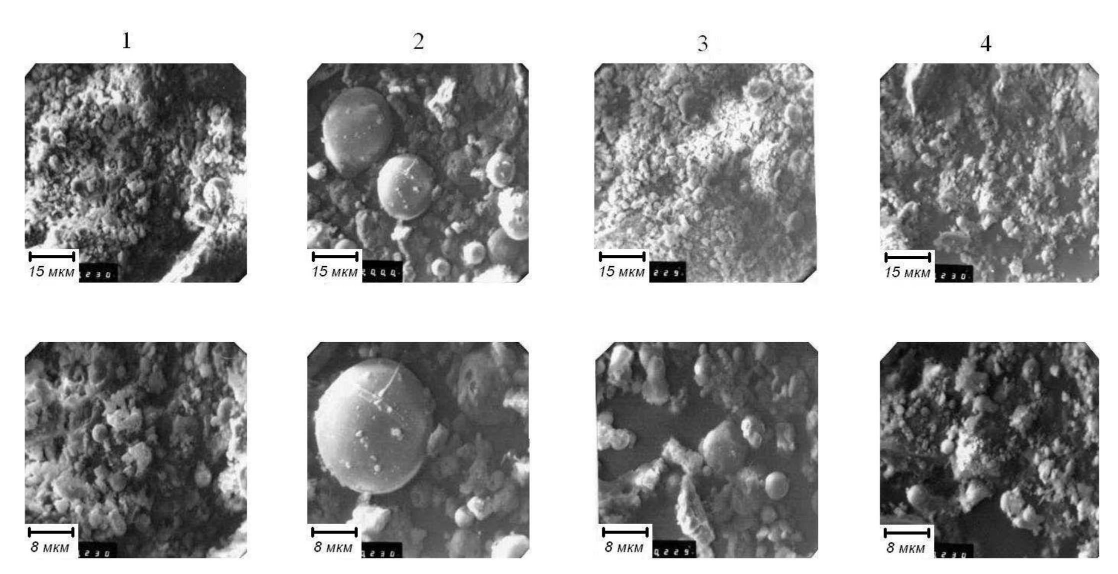


Рис. 1. *Микрофотографии золы (уноса из котла): 1; 2, 3, 4 – варианты экспозиции*

Не менее 20 мас. % золового уноса приходится на магнитные частицы (сфероиды), образовавшиеся при затвердевании из расплавленного состояния. Остальная часть уноса представлена алюмосиликатными частицами сферической формы (как сплошными, так и полыми), а также непроплавленными (осколочной формы), преимущественно кварцевыми частицами.

Строение и состав

Наибольшую долю магнитной фракции составляют сфероидальные частицы I типа, в фазовом составе которых преобладают магнетит (Fe_3O_4) в смеси с гематитом (Fe_2O_3) либо твердый раствор $(Fe_{3-x}Al_x)O_4$. Присутствие последнего обнаруживается по смещению дифракционных максимумов в область малых углов отражения. При этом химический состав частиц представлен в основном оксидами железа, алюминия и кремния, тогда как суммарное содержание других оксидов находится на уровне 3...5 мас. %. Структура таких частиц (рис. 2) сложена дендритными кристаллами с развитыми осями второго и третьего порядка, распределенными в стекловидной матрице, близкой по своему составу к фаялиту (Fe_2SiO_4). При травлении частиц в 0,1 N растворе плавиковой кислоты стеклообразная матрица растворяется, и первичные кристаллы хорошо наблюдаются в поверхностном слое (рис. 3, *а*). С увеличением времени травления количество растворенного стекла увеличивается, а частицы распадаются на отдельные составляющие их дендритные кристаллы (рис. 3, *б*), представленные смесью фаз Fe_3O_4 с Fe_2O_3. Поскольку кальций в ирша-бородинском угле главным образом входит в органо-минеральные соединения [4, 5], малое содержание CaO в составе данных частиц свидетельствует, что они сформировались из пылеугольных частиц, включавших сростки SiO_2, FeS_2, $K_{1-x}Na_xAlSi_3O_8$. Следовательно, источником частиц-сфероидов I типа могли быть пылеугольные частицы с размером не менее 50 мкм и с довольно высоким содержанием минерального балласта. При этих условиях глубокое проплавление их зольного остатка может быть связано с экзотермическим эффектом сгорания колчеданной серы и пребыванием в области активного тепловыделения по траектории факела.

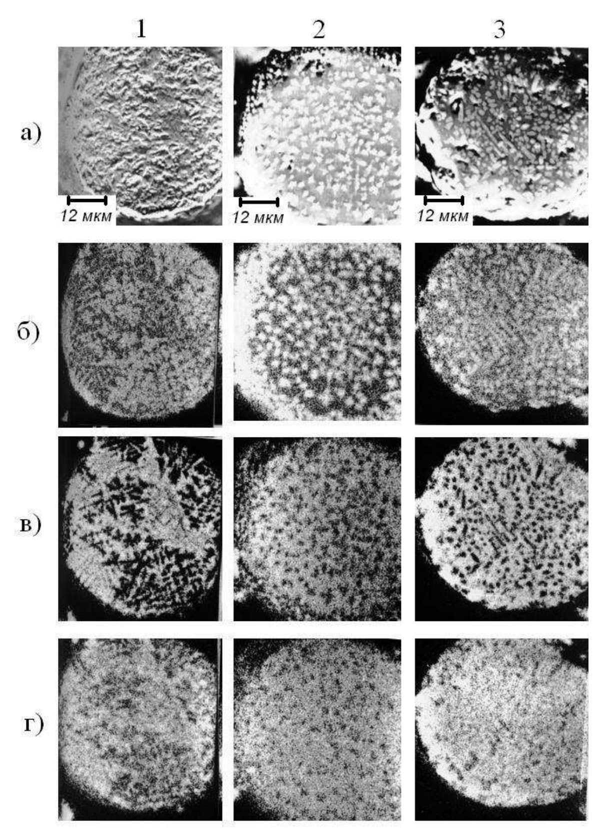


Рис. 2. *Распределение элементов в структуре сфероидов I типа: 1, 2, 3 – варианты примеров экспозиции; а – отраженный поток электронов; б, в, г – характеристическое K_α-излучение соответственно Fe, Si, Al*

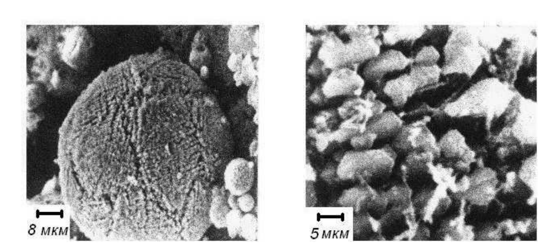


Рис. 3. *Поверхность сфероидов I типа после травления 0,1 N раствором HF*

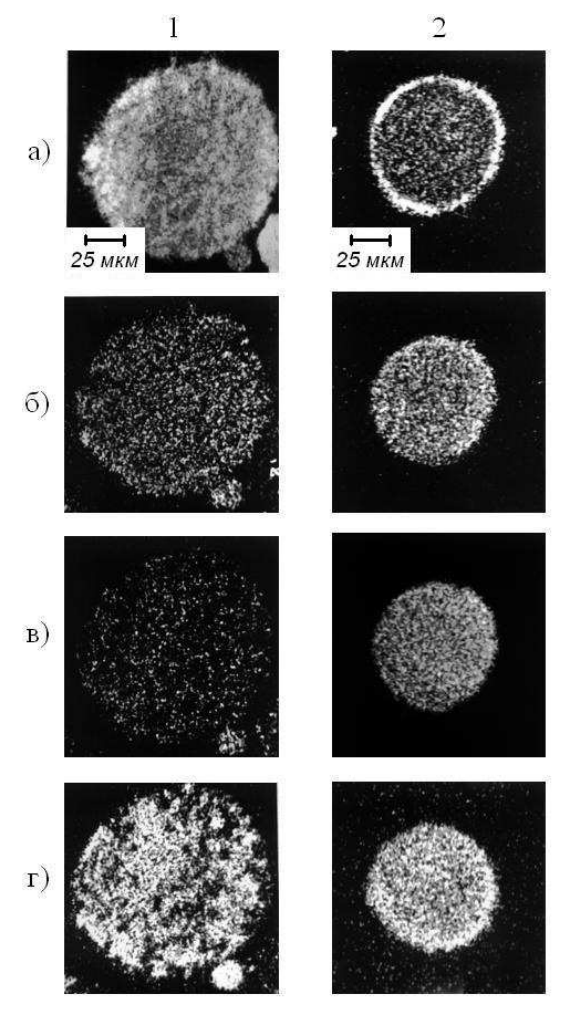


Рис. 4. *Распределение элементов в структуре сфероидов II типа: 1, 2 – варианты примеров; а, б, в, г – характеристическое K_α-излучение соответственно Fe, Al, Ca, Si*

II тип сфероидальных частиц (рис. 4) также относится к магнитной фракции и характеризуется тем, что независимо от фазового состава объема их поверхность покрыта тонкой оболочкой на основе железа с незначительным содержанием серы. Наличие оболочки может быть связано с расслоением расплава на два – сульфидный и силикатный, в определенных пропорциях не смешивающихся при температурах 700...800 °С [6]. Эта версия находит подтверждения сведениями о высокой текучести сульфидных расплавов, образующихся в частично выплавляющихся системах на основе силикатов [7].

Сфероидальные частицы III типа не обладают выраженными магнитными свойствами и в основе представляют собой алюмосиликатные образования, которые объемно являются сплошными либо полыми. В ряде случаев внутри полых сфероидов находятся более мелкие сплошные сферы (рис. 5, *а*). Подобные «включенные» микросферы, находящиеся в общей оболочке внешнего сфероида, наблюдаются при сжигании разных углей и при других топочных технологиях [8]. Судя по распределению элементов (рис. 5, *б–е*), алюмосиликатная основа оболочки полых сфероидов содержит также Ca, Fe, K. По данным рентгено-фазового анализа, основными минералогическими составляющими оболочек являются стеклофаза, муллит, мелкие вкрапления кварца, примеси гематита и продуктов распада полевых шпатов.

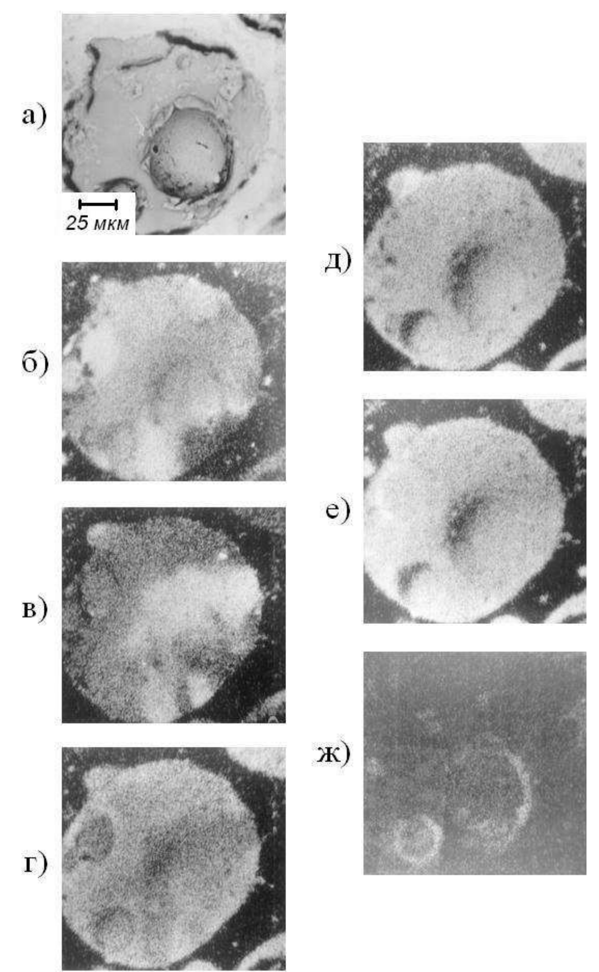


Рис. 5. *Распределение элементов в структуре сфероидов III типа: а – отраженный поток электронов; б, в, г, д, е, ж – характеристическое K_α-излучение соответственно Ca, Fe, K, Al, Si, S*

Очевидно, что на формирование фазового состава полых сфероидов помимо специфики минеральной части исходных пылеугольных частиц влияют уровень и распределение температуры в топочной камере, а также продолжительность пребывания частиц в зоне высоких температур, которая определя-

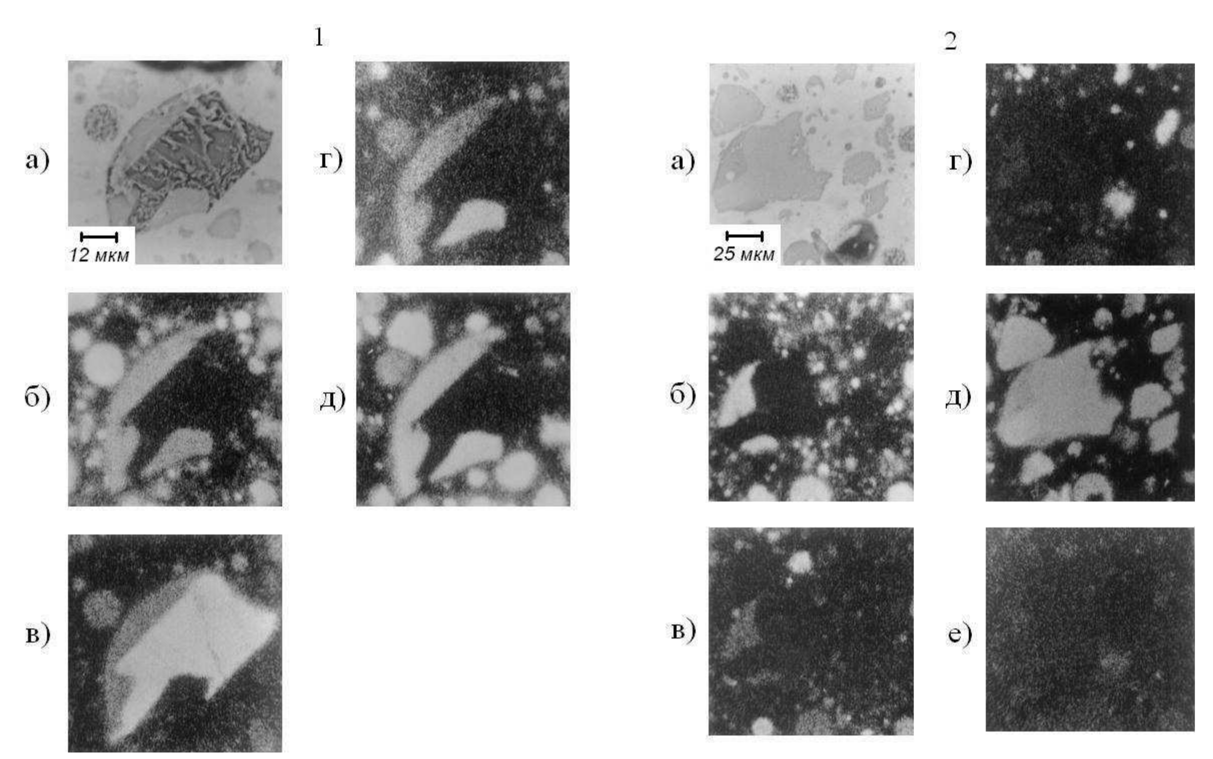


Рис. 6. *Распределение элементов в структуре непроплавленных и частично оплавленных частиц: 1 – магнитная фракция; 2 – немагнитная фракция; а – отраженный неселекционированный поток электронов; б, в, г, д, е – характеристическое K_α-излучение соответственно Ca, Fe, Al, Si, K*

ется аэродинамическими факторами ведения топочного процесса. При естественных для факельной технологии отличиях в составе строение полых сфероидов указывает на то, что необходимым условием их формирования является наложение процессов плавления неорганической массы угольной частицы и выделения парогазовой фазы после выхода летучих компонентов горючей массы. Для образования и сохранения полой сферы необходимо также соблюдения определенного соотношения между действующими на оболочку и противоположно направленными усилиями: давлением газовой среды внутри сферы (p_1) и давлением под действием поверхностного натяжения (p_2):p_1=p_2. В соответствии с этим в ходе нагрева частиц с появления алюмосиликатного расплава, на понижение температуры образования и повышение текучести которого влияют примеси калия, железа, кальция, газообразные продукты диссоциации карбонатов и сульфидов, а также водяной пар из остатков кристаллогидратной влаги и межпакетной влаги глинистых минералов образуют в расплаве субмикронные газовые пузырьки. Взаимодействия с полидисперсным потоком в объеме топочной камеры приводят к дроблению расплава на мельчайшие капли. Те из них, которые имеют газовые включения, при нагреве раздуваются из-за увеличения объема этих включений и за счет уменьшения коэффициента поверхностного натяжения расплава в оболочке.

Образование полых сфероидов с включенными в их объем другими микросферами объясняется последовательным разогревом сначала наружных зон минеральной основы пылеугольных частиц с отделением расплавленной оболочки от оставшегося ядра (ядер), а затем разогревом и расплавлением самого ядра. Вариант такой комплексной частицы, представленный на рис. 5, интересен тем, что «включенные» микросферы сложены в основном из кальция и железа и имеют повышенную концентрацию серы в поверхностном слое. Это можно рассматривать как прямое экспериментальное подтверждение (единственное известное авторам) гипотез [9, 10] о существовании легкоплавких эвтектических смесей с участием CaS и FeS в процессе формирования летучей золы, имеющих важное значение для обоснования физико-химических механизмов образования прогрессирующих золовых загрязнений поверхностей нагрева котлов [11].

Распределение элементов в структуре других типов частиц показано на рис. 6. Общим для него признаком является преобладание в основной массе Si, Al, Ca. При этом частицы неправильной формы, а также подобные им вкрапления в оплавленных частицах представляют собой кварц. Наличие железа соответствует оплавленным и магнитным частицам.

Заключение

Зола уноса от сжигания ирша-бородинского угля в топке с твердым шлакоудалением неоднородна по структуре частиц, по строению и составу их поверхности. С применением методов сепарации по плотности и магнитной восприимчивости

зола легко разделяется на три группы частиц, которые в силу специфики своей морфологии и состава имеют разные возможности для дальнейшей утилизации: 1) проплавленные и непроплавленные алюмосиликатные, а также осколочной формы, преимущественно кварцевые; 2) железистые, относящиеся к магнитным фракциям с высокой плотностью; 3) полые алюмосиликатные сфероиды.

Первая составляющая уноса наиболее пригодна для традиционных технологий использования золы – в качестве наполнителя, а также отсыпного материала.

Вторую составляющую уноса из-за повышенного содержания соединений железа, особенно вблизи от поверхности, что свидетельствует о склонности к спеканию [12], можно рассматривать, в частности, как извлекаемое сырье для металлургического передела или использовать в технологиях, базирующихся на агломерационных процессах.

Перспективна для утилизации третья из вышеназванных составляющих – полые сфероиды. Например, они применимы как компонент для изготовления облегченных строительных материалов и стеклопористой теплоизоляции. Следует заметить, что полые частицы отмечаются в составе уноса от сжигания разных топлив [8, 13]. При этом значительная их часть остается в незавершенном состоянии вследствие либо недостаточного выделения газовой фазы, например при прохождении траектории через области с пониженной температурой топочной среды, либо частичного нарушения оболочки при столкновениях в тракте дымовых газов. В результате наряду с полыми сфероидами в уносе находятся пористые образования. Общая доля тех и других, по оценкам [8], может составлять 80...90 % объема зольных уносов тепловых электростанций. Развитая пористость совокупности частиц этого типа указывают на возможность взаимодействия с газовыми компонентами продуктов сгорания топлива по механизму физической адсорбции (подобно природным цеолитам [14]).

Соотношение между выявленными составляющими золы уноса зависит от состава минеральной части угля и от способа сжигания, характеризующегося уровнем и распределения температур в топке, аэродинамикой и составом топочной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заворин А.С. Проявления свойств минеральной части углей в паровых котлах. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 1998. – 221 с.
2. Новые материалы и изделия из золы уноса тепловых электростанций / В.П. Михеев, С.В. Рогачева, В.И. Шаталов, А.Ф. Бернацкий // Энергетик. – 1997. – № 10. – С. 16–17.
3. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. – М.: Мир, 1979. – 424 с.
4. Лебедев И.К., Карякин С.К., Закоурцев Г.Н. Разновидности форм минеральных компонентов в канско-ачинских углях // Влияние минеральной части энергетических топлив на условия работы парогенераторов: Матер. II Всесоюзн. конф. – Таллин, 1974. – Т. 1. – С. 42–48.
5. Заворин А.С. Состав и термические свойства минеральной части бурых углей (теплотехнический аспект). – Новосибирск: Изд-во ИТ СО РАН, 1997. – 187 с.
6. Минералы: Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова и др. – М.: Изд-во АН СССР, 1974. – 570 с.
7. Эйтель В. Физическая химия силикатов. – М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1962. – 1052 с.
8. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизельштейн, И.В. Дубов, А.Л. Шпицглуз, С.Г. Парада. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
9. Эпик И.П. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. – Таллин: ЭГИ, 1961. – 249 с.
10. Отс А.А. Процессы в парогенераторах при сжигании сланцев и канско-ачинских углей. – М.: Энергия, 1977. – 312 с.
11. Заворин А.С., Раков Ю.Я. Феноменологические модели образования натрубных отложений в котлах // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 144–150.
12. Вегман Е.Ф. Окускование руд и минералов. – М.: Металлургия, 1968. – 258 с.
13. Савинкина М.А., Логвиненко А.Т., Кокаулина Э.В., Исакова О.Я. Свойства оксида кальция в топливных золах // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – № 6. – С. 131–137.
14. Заворин А.С., Купрюнин А.А., Макеев А.А., Любимова Л.Л. Экспериментальные исследования термофизических свойств природных цеолитов в процессах адсорбции оксидов азота // Теплоэнергетика: экономичность, надежность, экология: Сб. статей, посвященный 100-летию ТПУ / Под ред. Л.А. Беляева. – Томск: Изд-во ТПУ, 1997. – С. 23–25.